HIDRODESTILAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS: MODELAGEM MATEMÁTICA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Júlia Susin Cardeal – Aluna do Curso de Engenharia Química Escola Politécnica - PUCRS

Resumo

Óleos essenciais são tradicionalmente extraídos de plantas por destilação a vapor, com sua composição química variando conforme o método de extração. A hidrodestilação, um método antigo e versátil, consiste em submergir o material vegetal em água fervente, onde o vapor abre as células da planta e evapora o óleo essencial, que é então condensado e separado da água. Neste trabalho, um modelo embasado na transferência de massa é proposto para descrever a cinética da extração em escala laboratorial das folhas de *Syzygium aromaticum* L. e dos grãos de *Cuminum cyminum* L., caracterizados como matérias-primas de geometrias diferentes, retangular e esférica, respectivamente. O modelo apresenta solução analítica e a partir dela foram ajustados seus parâmetros desconhecidos, os coeficientes de partição entre as fases, cujos resultados foram 0,404 e 1,797 e os coeficientes de difusão, $1,55x10^{-12}$ m².s⁻¹ e $5,25x10^{-12}$ m².s⁻¹ para os óleos de cravo e cominho, respectivamente.

Palavras-chave: Modelo matemático. Solução analítica. Óleo essencial.

Abstract

Essential oils are traditionally extracted from plants by steam distillation, with their chemical composition varying according to the extraction *method*. Hydrodistillation, an ancient and versatile method, involves submerging plant material in boiling water, where the steam opens the plant cells and evaporates the essential oil, which is then condensed and separated from the water. In this study, a mass transfer-based model is proposed to describe the extraction kinetics at a laboratory scale for the leaves of Syzygium aromaticum L. and the seeds of Cuminum cyminum L., characterized as raw materials with different geometries: rectangular and spherical, respectively. The model provides an analytical solution, from which its unknown parameters were adjusted. The partition coefficients between the phases were determined as 0.404 and 1.797, and the diffusion coefficients were 1.55×10^{-12} m²/s and 5.25×10^{-12} m²/s for clove and cumin oils, respectively.

Keywords: Mathematical model. Analytical solution. Essential oil.

1 Introdução

Óleos essenciais são obtidos de plantas por destilação a vapor ou processamento mecânico dos pericarpos de frutos cítricos (ISO 9235:1997), e sua composição química pode variar de acordo com o método de extração, conforme indicado por Cassel *et al*.

(2009). No processo de destilação, a fragmentação do material vegetal pode ser necessária para facilitar a remoção do óleo, dependendo da estrutura da planta.

A hidrodestilação (HD) é um método antigo e versátil, no qual o material vegetal permanece em contato com a água em ebulição, o vapor força a abertura das paredes celulares e ocorre a evaporação do óleo que está entre as células da planta. O vapor, que consiste na mistura de óleo e água, passa por um condensador, onde ocorre seu resfriamento (Silva, 2011) e, como os componentes voláteis e a água são imiscíveis, ocorre a formação de duas fases líquidas que podem ser separadas (Sartor, 2009).

Modelos matemáticos que descrevem esse processo de extração podem ser classificados como fenomenológicos, empíricos ou híbridos, além de determinísticos ou estocásticos. Estes modelos são embasados nos balanços de massa na fase fluida e na fase sólida. Sovová & Aleksovski (2006) modelaram o processo, que envolve um destilador, um condensador e um separador, onde o óleo essencial, menos denso que a água, flutua na superfície e é separado da água após a condensação do vapor.

O modelo de Sovová & Aleksovski (2006) considera o óleo essencial como um pseudo componente com propriedades constantes e as partículas vegetais como idênticas em tamanho, forma e teor inicial de óleo. Nas partículas, uma fração do óleo está em células quebradas, facilmente acessível, enquanto o restante está em células intactas. A mistura de água e partículas vegetais em ebulição é tratada como um leito fluidizado perfeitamente misturado, e a massa de vapor nos equipamentos e tubulações é considerada desprezível. A transferência de massa nas células quebradas e no vapor é assumida rápida o suficiente para manter o equilíbrio entre as fases. A concentração inicial do óleo no núcleo das partículas é igual à das partículas não tratadas, e a concentração do óleo retornando do separador ao destilador é constante, permitindo calcular o rendimento total do óleo essencial ao longo do tempo (Sovová & Aleksovski, 2006).

No entanto, foi verificada a existência de poucos trabalhos a respeito do processo de hidrodestilação e, com base nisso, o presente trabalho aborda uma nova proposta de modelagem matemática da transferência de massa para processos de hidrodestilação de óleos essenciais, sustentada pelo fenômeno difusivo do soluto na fase sólida com uma condição de contorno dependente do tempo na interface entre o sólido e líquido. As plantas investigadas nessa abordagem foram as sementes de cominho, muito populares

na culinária brasileira, e as folhas de cravo, ricas em óleo essencial com propriedades antissépticas e antimicrobianas. Assim, este trabalho propõe desenvolver um modelo que contribua para preencher essa lacuna, visando aprimorar a compreensão e a previsão dos parâmetros de extração nesse tipo de operação de separação.

2 Referencial teórico

2.1 Óleos essenciais

Conforme a ISO 9235:1997, óleos essenciais são produtos obtidos de partes de plantas através de destilação por arraste a vapor, bem como os produtos obtidos por processamento mecânico dos pericarpos dos frutos cítricos. Segundo Cassel *et al.* (2009), dependendo do método de extração utilizado, a composição química do óleo pode variar significativamente. Isso foi observado por Souza Junior, *et al.* (2020), no estudo de extração do óleo essencial de *Zingiber officinale*, utilizando as técnicas de extração por fluido supercrítico (SFE), destilação a vapor (SD) e HD, considerando o máximo rendimento de óleo. Pela SFE foi obtido 0,0508 g óleo/g planta, com 19,34% de α-zingibereno; para a SD, 0,00616 g óleo/g planta, com 28,9% de α-zingibereno; e para HD, 0,006988 g óleo/g planta, com 15,70% de α-zingibereno, em base seca (Souza Junior, *et al.*, 2020).

Ressalta-se que, no processo de destilação de óleo essencial, é necessário realizar fragmentações do material vegetal, em alguns casos, com o intuito de facilitar a remoção do óleo dos tricomas glandulares da planta. Este procedimento varia de acordo com a estrutura da planta. Flores, folhas e outras partes finas e não fibrosas não necessitam de fragmentação. As sementes devem ser completamente esmagadas. Raízes, caules e todo o material lenhoso precisam ser cortados em comprimentos curtos (Günther, 1948).

2.1.1 Cominho

O cominho (*Cuminum cyminum L*.) pertence à família Apiaceae e suas sementes secas e moídas são amplamente utilizadas como temperos. Originalmente cultivado no Irã e na região mediterrânea, o cominho também era conhecido na Grécia antiga e Roma e foi introduzido nas Américas através de colonialistas espanhóis e portugueses. Atualmente, a Índia é a maior produtora e consumidora de cominho (Sahana, 2011).

Seu odor característico é ocasionado pelo cuminaldeído, que representa cerca de 20-40% da composição do óleo essencial. Essas composições variam de acordo com o cultivo, conforme análises prévias de cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas (do inglês, GC-MS), que mostram a influência e a importância da colheita na fase de maturação da planta, para um rendimento e composição de óleo volátil ideais. Em aspectos gerais, a amostra consiste predominantemente de aldeídos e cetonas (50-70%), hidrocarbonetos (30-50%), álcoois (2-5%) e éteres (<1%) (Li & Jang, 2004).

Além do uso alimentar, as sementes de cominho também têm aplicações medicinais. O óleo essencial desta especiaria tem alta atividade antioxidante e seus extratos não voláteis também têm boas propriedades de inibição contra radicais livres. Vários estudos feitos nas últimas décadas validam seus efeitos benéficos à saúde, particularmente em diabetes, dislipidemia, hipertensão, distúrbios respiratórios e digestivos, doenças inflamatórias e câncer. Essas sementes também possuem atividades imunoestimulatórias, gastroprotetoras, hepatoprotetoras, nefroprotetoras e neuroprotetoras (Tabasum *et al.*, 2018).

No cenário atual, a resistência microbiana aos antibióticos representa uma preocupação crescente, uma vez que pode causar sérias complicações em pacientes com doenças crônicas. Nesse contexto, o desenvolvimento de compostos químicos derivados de plantas surge como uma abordagem promissora e sustentável para o manejo de doenças infecciosas. As plantas são fontes ricas em biomoléculas como fenóis, alcaloides, terpenoides, taninos e proteínas, muitas das quais possuem propriedades antiproliferativas. Além disso, o estudo das propriedades químicas das plantas e a exploração de suas aplicações na terapia do câncer têm o potencial de viabilizar o desenvolvimento de medicamentos mais eficazes e menos tóxicos. No caso do cominho, sua relevância no tratamento do câncer ósseo é notável, dada a alta incidência dessa doença na Índia e o amplo uso da espécie nas preparações culinárias locais. Portanto, a relevância clínica das sementes de cominho merece uma investigação aprofundada e criteriosa (Chandrasekaran *et al.*, 2023).

2.1.2 Cravo

O cravo (*Syzygium aromaticum L.*) é uma árvore nativa da Indonésia que hoje é cultivada em diversas regiões. O botão seco de sua flor é uma especiaria utilizada na

culinária desde a antiguidade. O óleo essencial da planta pode ser obtido a partir dos botões ou das folhas e apresenta o eugenol como principal componente (cerca de 80% da amostra), acetato de eugenol, isoeugenol, cariofileno, entre outros (Frohlich *et al.*, 2019).

O óleo de cravo tem propriedades antissépticas, antimicrobianas e estimulantes, apresenta aroma refrescante, levemente picante e forte (Faucon, 2017). Os principais usos do óleo essencial na pele estão relacionados a micoses e lesões cutâneas, sendo indicado como tônico para peles oleosas e antisséptico local para feridas infecciosas. No entanto, é um óleo essencial dermoagressivo, ou seja, pode causar ardências e irritações na pele se utilizado em altas concentrações. Se aplicado na pele, deve estar acrescido de óleos ou manteigas vegetais ou outros produtos naturais (Tisserand & Young, 2013).

2.2 Processo de hidrodestilação

Os óleos essenciais são muito voláteis, vaporizando rapidamente sob efeito do aumento da temperatura. Por isso, o uso da técnica de extração por destilação se disseminou tanto, para a grande maioria das plantas, especialmente quando o óleo é extraído de folhas (Pinheiro, 2003). O termo "destilação" refere-se à separação de componentes de uma mistura devido à diferença da pressão de vapor. Toda substância com determinado ponto de ebulição é volátil e possui um determinado valor de pressão de vapor, que depende da temperatura. Assim, os constituintes do óleo essencial do material vegetal, em contato com a água aquecida, recebem pressão das moléculas de vapor d'água entrando em ebulição. No estado volátil, estes constituintes são condensados e separados da água (Biasi & Deschamps, 2009).

O termo "hidrodestilação" pode ser empregado para diferentes métodos: hidrodestilação com água, hidrodestilação com água e vapor e hidrodestilação por vapor. Atualmente estes termos foram substituídos por hidrodestilação, no caso de utilização de água, e arraste a vapor para extrações utilizando água e vapor ou apenas vapor (Biasi & Deschamps, 2009). A importância desse método reside no fato que as informações coletadas na extração servem de base para o desenvolvimento de processos industriais. No entanto, essa metodologia pode ocasionar a degradação de alguns compostos presentes nos óleos essenciais, visto que a matriz vegetal permanece em contato direto com a água aquecida por períodos longos (Serafini *et al.*, 2002).

2.3 Modelagem matemática

O impacto sobre a composição do óleo essencial e o rendimento da extração depende do tipo de técnica de extração e das condições com que as extrações são realizadas. Sendo assim, estes aspectos são decisivos na avaliação de um processo industrial, pois é desejado que o processo seja conduzido de modo a produzir a maior quantidade de extrato possível e tendo ainda este extrato uma qualidade alta para atender o mercado em termos de composição química.

Além disso, para que previsões sejam realizadas sobre o processo de extração em diferentes escalas é necessário que um modelo matemático seja utilizado, adequadamente, para representar o sistema físico operacional. Existem na literatura diferentes modelos que representam o fenômeno de extração, entre eles, uma classe de modelos que tem origem nos princípios da transferência de massa, que origina um conjunto de equações diferenciais parciais lineares, cuja solução permite a determinação de parâmetros desconhecidos via técnicas de ajustes de curvas (Sovová, 1994; Majundar *et al.*, 1995; Reverchon, 1997; Sovová *et al.*, 1994, Crank, 1975, Reverchon, 1996, Cassel *et al.*, 2009).

Com tais parâmetros determinados, o processo de simulação fica viabilizado e várias condições podem ser testadas sem a necessidade de construção de dispositivos experimentais com maiores dimensões. A partir destes resultados, previsões sobre as quantidades extraídas com as diferentes técnicas de extração podem ser realizadas. Com uma rotina computacional implantada, a previsão de dimensionamentos e recursos necessários para um processo em escala industrial (*scale-up*) pode ser determinada (Cassel *et al.*, 2009).

A maneira pela qual um modelo matemático é desenvolvido permite a sua classificação como fenomenológico (teórico), empírico ou híbrido (Pinto & Lage, 2001). Os modelos também podem ser classificados como determinísticos (possuem uma única resposta) ou estocásticos (as respostas dependem de uma distribuição de probabilidade). Quanto à resolução matemática, os modelos podem ser denominados como lineares ou não lineares (Tholon & Queiroz, 2009).

Outra classificação útil se refere à possibilidade de as propriedades serem uniformes no espaço (parâmetros concentrados) ou não uniformes no espaço (parâmetros

6

distribuídos) (Pinto & Lage, 2001). São encontrados na literatura modelos para o processo de extração pertencentes a três categorias: modelos empíricos, modelos baseados no balanço de massa na fase fluida e modelos baseados no balanço de massa na fase sólida (Gaspar *et al.*, 2003).

No caso da hidrodestilação, nota-se sua principal utilização em escala laboratorial (Silveira *et al.*, 2012). Sovová & Aleksovski (2006) realizaram a modelagem do processo de hidrodestilação, que é constituído por um destilador, um condensador e um separador. O destilador contém partículas da planta imersas em água em ebulição. A fase de vapor, composta por vapor de água e óleo essencial, flui para o condensador, onde há a formação de duas fases, água e óleo, que, logo após, seguem em direção ao separador, onde o óleo, por ser menos denso, flutua na superfície da água. A água retorna da parte inferior do separador de volta para o destilador, podendo conter ainda uma pequena quantidade de óleo essencial.

É suposição do modelo proposto por Sovová & Aleksovski (2006) que o óleo essencial é considerado um pseudo componente com propriedades constantes ao longo de todo o processo. As partículas vegetais são assumidas como idênticas em tamanho, forma e teor inicial de óleo. Nas partículas colocadas no destilador, uma fração (r) do óleo essencial está presente em células quebradas, sendo facilmente acessível, enquanto a fração restante (1-r) está contida em células intactas. A mistura de água em ebulição com partículas vegetais e bolhas de vapor é modelada como um leito fluidizado perfeitamente misturado.

A massa de água na fase de vapor dentro do destilador, condensador, separador e tubulações de conexão é considerada desprezível em comparação com a massa de água em ebulição no destilador e, portanto, é omitida do balanço de massa. As resistências de transferência de massa nas células quebradas, na água em ebulição e na fase de vapor são assumidas como desprezíveis, permitindo o estabelecimento instantâneo do equilíbrio entre as fases, representado pela Equação (1).

$$x_{\nu} = k_{\nu} x_{w} = k_{\nu} k_{w} x_{b} \tag{1}$$

onde x_v é a concentração de massa na fase de vapor, g (óleo)/kg (vapor), k_v é o coeficiente de partição vapor-líquido, x_w é a concentração de massa em água fervente, g (óleo)/kg (água), k_w é o coeficiente de partição de células quebradas líquido e x_b é a

concentração de massa em células quebradas, g (óleo)/kg (matriz). A concentração inicial no núcleo das partículas compostas por células intactas é igual à concentração nas partículas não tratadas, conforme a Equação (2).

$$x_i(t=0) = x_u \tag{2}$$

onde x_i é a concentração de massa em células intactas, g (óleo)/kg (matriz), t é o tempo e x_u é a concentração de massa em material não tratado, g (óleo)/kg (matriz). A concentração de óleo essencial na corrente que flui do separador de volta para o destilador, x_s , é considerada constante. Assim, o rendimento de óleo essencial coletado no separador é dado pela Equação (3).

$$Y = \frac{Q}{N} \int_{0}^{t} (x_{\nu} - x_{s}) dt$$
 (3)

onde Y é o rendimento de óleo essencial, g (óleo)/kg (matriz), Q é a vazão de vapor, kg/s, N é a matriz vegetal no destilador, kg, x_s é a concentração de massa no fluxo do separador para o destilador, g (óleo)/kg (água) e t = 0 representa o momento em que as primeiras gotas do condensador chegam ao separador (Sovová & Aleksovski, 2006).

3 Metodologia

Foram executadas as triplicatas de hidrodestilação para as duas plantas em estudo, seguidas das identificações de seus componentes por análise cromatográfica, além disso, foi aplicado um modelo matemático para a descrição do processo. A Figura 1 ilustra o fluxograma metodológico das etapas detalhadas do trabalho.



Figura 1 - Fluxograma metodológico.

3.1 Extrações

As sementes necessárias ao processo foram adquiridas em comércio especializado em vendas de especiarias em Porto Alegre, Brasil. As plantas foram adequadamente acondicionadas e para realizar as extrações, as sementes foram inicialmente pesadas e passaram por uma trituração controlada, a fim de evitar perdas voláteis no processo e facilitar o contato do solvente com o soluto na extração. Foi realizada análise granulométrica, utilizando um conjunto de peneiras de agitação mecânica, seguindo procedimentos normatizados pela ASTM 2234/99, para padronizar as extrações. Foram feitas extrações em triplicata, considerando 100 g de sementes trituradas para cada 750 mL de água.

As folhas de cravo foram coletadas na cidade de Bento Gonçalves (RS) e ficaram secando em um ambiente com temperatura controlada de 25°C por duas semanas. Para realizar as extrações, as folhas foram fracionadas manualmente, com o intuito de caber no balão de fundo redondo utilizado, já que ocupam bastante volume, sendo usados cerca

de 50 g para 750 mL de água. Amostras de cada matriz vegetal passaram por determinação de densidade no picnômetro, além da determinação de umidade, realizada através de uma balança termogravimétrica.

Na técnica de hidrodestilação, as amostras entraram em contato direto com a água em um balão de fundo redondo de 1000 mL. Uma manta de aquecimento, um banho termostatizado e um aparato Clevenger foram utilizados no processo, bem como aparatos secundários como plataforma elevatória para a manta, agarradores para a vidraria e mangueiras para o banho (Figura 2). No decorrer da extração, foi monitorado o volume de óleo essencial no tubo graduado do aparato até que não houvesse mais variação, indicando a exaustão do material vegetal e, portanto, o final da extração ao período de duas horas. A vazão de solvente utilizada foi de 0,2 kg.h⁻¹.



Figura 2 - Sistema de hidrodestilação.

Na montagem do aparato devem ser ressaltados os cuidados de proximidade do balão de fundo redondo à manta de aquecimento, vedação nas conexões entre vidrarias e altura da vidraria (evitando problemas de vasos comunicantes). Vale ressaltar que, durante o processo de HD, podem surgir emulsões no tubo graduado do aparelho de Clevenger em função do controle de temperatura da manta e, consequentemente, da vazão de vapor que condensa, que podem dificultar a leitura correta do volume de óleo obtido. Deve ser observada a formação de gotas oleosas límpidas no tubo graduado, juntamente com a água, monitorando o volume de óleo até este não variar mais, indicando assim, o esgotamento da matéria e fim da operação.

Os óleos obtidos foram coletados em Eppendorf de 2,0 mL para posteriores análises de composição em cromatógrafo gasoso associado a espectrômetro de massas. As densidades dos óleos essenciais foram determinadas utilizando uma balança analítica, pesando volumes conhecidos de cada óleo. Com os dados obtidos das curvas de extração, foi possível calcular o rendimento da extração, bem como alimentar o modelo matemático de transferência de massa do processo.

3.2 Análise de composição

Foi coletada uma alíquota dos óleos essenciais obtidos da hidrodestilação e então a análise da composição química dos extratos obtidos foi realizada em um cromatógrafo a gás (CG), acoplado a um espectrômetro de massa (EM). O equipamento utilizado foi um Hewlett Packard–Agilent sistema CG-EM, com CG modelo 7890A e EM modelo 5975C. A coluna utilizada foi uma HP-5MS (30 m x 25 mm, 0,25 µm) e o gás de arraste usado foi Hélio ultrapuro com fluxo de 0,8 mL.min⁻¹, temperatura do injetor 250°C.

O método de análise utilizado é um método específico para a identificação de óleos essenciais e consiste numa rampa de temperaturas, iniciando em 60°C, temperatura essa que se mantém durante 8 min, aumentando a 3°C.min⁻¹ até 180°C, mantendo esta temperatura por 1 min, aumentando a 20°C.min⁻¹ até 250°C e mantendo essa temperatura por 10 min. A temperatura da interface entre o cromatógrafo e o espectrômetro de massa foi de 280°C, a voltagem de ionização por impacto de elétrons foi 70 eV e a faixa de massa analisada foi de 40 a 450 u. As amostras foram preparadas diluindo 100 µL de óleo essencial em 1000 µL de ciclohexano. O split usado foi a razão de 1:10, e o volume injetado de 1 µL.

3.3 Modelo matemático proposto

O modelo matemático da transferência de massa para processos de hidrodestilação de óleos essenciais, proposto no presente trabalho, é fundamentado pelo fenômeno difusivo do soluto na fase sólida, com uma condição de contorno que modela a transferência entre as duas fases em que a concentração de óleo é dependente do tempo na interface entre o sólido e o líquido. Este modelo se baseia na segunda lei de Fick e seus desdobramentos para esfera e para placas planas são abordados por J. Crank (1975).

Um corpo sólido de volume V_s é colocado em contato com um fluido, cujo volume

é V_f, com o soluto A presente inicialmente apenas no sólido com concentração igual a C_{A0} uniformemente distribuída. À medida que o tempo passa, o soluto A (óleo essencial) é transferido para a fase líquida a partir da qual volatiliza. Com a ausência de reação química, a 2^a Lei de Fick descreve a concentração do soluto A no sistema sólido, conforme a Equação (4), onde D representa o coeficiente de difusão.

$$\nabla^2 C_A = \frac{1}{D} \frac{\partial C_A}{\partial t} \tag{4}$$

onde ∇^2 é o operador laplaciano, C_A é a concentração de soluto A, D é o coeficiente de difusão e t é o tempo. É considerado que o transporte de massa apresente simetria relativa à linha ou ponto central do sistema. A transferência do soluto A para o fluido pode ser expressa matematicamente pela Equação (5), para a posição associada ao contorno, que é aquele que representa a superfície de contato entre o sólido e o fluido.

$$V_f \frac{\partial C'_A}{\partial t} = - \oiint D \vec{\nabla} C_A \cdot d\vec{s}$$
⁽⁵⁾

onde C'_A é a concentração de A no fluido. Esta equação iguala a taxa de soluto transportada através da fronteira da superfície externa do sólido à taxa de soluto que acumula no fluido.

3.3.1 Modelo para partículas esféricas

Para uma partícula esférica, as Equações (6), (7) e (8) sob a hipótese de transporte unicamente na ordenada radial, r, é escrita como:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dC_A}{dr}\right) = \frac{1}{D}\frac{\partial C_A}{\partial t} \tag{6}$$

$$C_A = C_{A0} \quad \text{em} \quad t = 0; \tag{7}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \quad \text{em} \quad r = 0; \tag{8}$$

A condição para a interface entre o sólido e o fluido é escrita como:

$$-D\frac{\partial C_A}{\partial r} = a\frac{\partial C_A}{\partial t}$$
(9)

$$a = \alpha \left(\frac{V_P}{A_P}\right) \tag{10}$$

$$\alpha = \frac{V_f}{V_s k} \tag{11}$$

onde

sendo

e V_P, o volume da partícula, A_P, a área superficial da partícula, V_f o volume do fluido, V_S, o volume do sólido e o coeficiente de partição (k) relaciona C_A na partícula com a C_A' no fluido, conforme a Equação (12).

$$C_A = k C_A' \tag{12}$$

O problema constituído das Equações (6), (9) e (12) tem uma solução apresentada por Crank (1975) conforme as Equações (13) e (14), em que R representa o raio da esfera e q_n as raízes da Equação (14).

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha+\alpha^2 q_n^2} exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{R^2}\right)$$
(13)

$$\tan q_n = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2} \tag{14}$$

3.3.2 Modelo para partículas planas

Para um corpo sólido composto por um conjunto de partículas planas com transporte unidimensional na direção de sua espessura, as Equações (4) e (5) são escritas como:

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C_A}{\partial t}$$
(15)

$$t = 0; \qquad C_A = C_{A0} \tag{16}$$

$$x = 0;$$
 $\frac{\partial C_A}{\partial x} = 0$ (17)

$$x = \ell; \qquad -D \frac{\partial C_A}{\partial x} \cdot A_P N = V_f \frac{\partial C'_A}{\partial t}$$
(18)

Usando a relação linear para a interface, $C'_A = kC_A$, onde C'_A é a concentração de A na fase fluida e k é o coeficiente de partição entre as fases.

$$-D\frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{V_f k}{A_P N} \frac{\partial C_A}{\partial t}$$
(19)

Onde x é a superfície e o número de partículas (N) pode ser estimado pela razão entre o volume total de sólidos (V_S) e o volume de uma partícula (V_P), conforme a Equação 20:

$$N = \frac{V_s}{V_P} \tag{20}$$

$$-D\frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{V_f k}{V_s a_P} \frac{\partial C_A}{\partial t}$$
(21)

onde a_P é a área superficial específica de uma partícula sólida, que é determinada por:

$$a_P = \left(\frac{A_P}{V_P}\right) \tag{22}$$

A título de simplificação, na Equação 21, definiremos *a*, como:

$$a = \frac{V_f k}{V_s a_P} \tag{23}$$

então:

$$-D\frac{\partial C_A}{\partial x} = a\frac{\partial C_A}{\partial t}$$
(24)

O problema constituído das Equações (15) e (24) tem uma solução apresentada por Crank (1975), conforme a Equação (25), em que ℓ representa a metade da espessura média da folha.

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2 q_n^2} exp\left(-\frac{Dq_n^2 t}{\ell^2}\right)$$
(25)

onde q_n são as raízes não nulas da Equação 26.

$$\tan q_n = -\alpha q_n \tag{26}$$

e

$$\alpha = \frac{a}{\ell k} \tag{27}$$

Nas Equações (13) e (25), M_t é a massa total de soluto removida da partícula no tempo t e M_{∞} é a massa recolhida de soluto para um tempo suficientemente longo de extração.

4 Resultados e Discussão

Os resultados obtidos, neste trabalho, estão divididos em duas partes, uma sobre a composição química dos óleos essenciais obtidos e outra sobre a modelagem matemática do processo de hidrodestilação, realizada com auxílio do software Excel, para a determinação dos parâmetros de cada modelo pela técnica de minimização do erro entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo.

O tamanho médio de grão determinado pela análise granulométrica foi de 1,00 mm. A espessura média das folhas de cravo foi medida com paquímetro e o valor obtido foi de 0,23 mm. As densidades dos sólidos (ρ_s) e dos óleos essenciais (ρ_{OE}) estão apresentadas na Tabela 1, bem como o teor de umidade que foi avaliado. Os cálculos foram realizados em base úmida.

Planta	% umidade	ρ_{s} (g.cm ⁻³)	ρ _{OE} (g.cm ⁻³)
Cominho	2,09	1,190	0,88
Cravo	5,89	0,508	0,86

Tabela 1 – Resultados gerais.

4.1 Composição química

A composição química dos extratos obtidos foi identificada por comparação com seus índices de retenção calculados, segundo solução padrão de alcanos (C8-C20), e teóricos, consultados na biblioteca NIST (2005), para cada técnica de extração, tendo seus compostos mais abundantes tabelados.

4.1.1 Cominho

Dentre os compostos mais abundantes estão presentes nas amostras: Cuminaldeído, β -Pineno, γ -Terpineno, o-Cimeno, Limoneno, Carvona, T-Dihidro Carvona, E-Anetol e Dilapiol. De acordo com Li & Jiang (2004), pela técnica GC-MS, os componentes majoritários encontrados em sementes de cominho provenientes da China foram: Cuminaldeído (36,31%), Álcool Cumínico (16,92%), γ -Terpineno (11,14%), Safranal (10,87%), p-Cimeno (9,85%) e β -Pineno (7,75%).

Os resultados são apresentados na Tabela 2, onde consta a identificação dos compostos com sua nomenclatura em português, o número CAS, o índice de retenção teórico (NIST, 2005), RI_t, e o percentual de área dos compostos identificados. Alguns compostos não apresentaram índices compatíveis com os da biblioteca, inviabilizando sua identificação e assim reduzindo a % total da composição dos extratos.

Identificação em português	CAS	RIt	% Área
α-Tujeno	3917-48-4	924	0,19
α-Pineno	80-56-8	932	0,82
β-Pineno	127-91-3	974	13,81
Mirceno	123-35-3	988	0,54
o-Cimeno	527-84-4	1022	8,87
Limoneno	138-86-3	1024	7,36
γ-Terpineno	99-85-4	1054	9,08
Fenchona	126-21-6	1083	0,97
Cis-dihidrocarvona	3792-53-8	1194	1,96
Metil Chavicol	140-67-0	1195	2,40
T-Dihidro Carvona	5948-04-9	1200	3,93
Cuminaldeído	122-03-2	1238	36,64
Carvona	99-49-0	1239	4,73
α-terpinen-7-al	1197-15-5	1281	0,98
E-Anetol	4180-23-8	1285	2,62
γ-terpinene-7-al	22580-90-1	1294	0,73
Dilapiol	484-31-1	1620	2,47
Total Identificado			98,09

Tabela 2 – Resultados da análise de GC-MS dos compostos voláteis extraídos por hidrodestilação das sementes de cominho.

Sahana *et al.* (2011) diz que, para a técnica de hidrodestilação e identificação via GC-MS, o cuminaldeído é o constituinte majoritário (29,84%), seguido de γ -terpineno (17,07%) e demais componentes como α -pineno, limoneno, fenchona, linalol, α -terpinen-7-al e γ -terpinene-7-al em quantidades menores, para amostra obtida na Índia. O total identificado de 98,09% de área reflete uma boa identificação da composição dos extratos.

A composição do óleo essencial do cominho depende de muitos fatores, como o estágio de maturidade das sementes das quais o óleo é extraído, o método de extração, o tipo de cultivares, origem geográfica e condições de armazenamento (Sahana *et al.*, 2011 apud Leopold *et al.*, 2005). Assim, em comparação com os valores encontrados na literatura, é possível dizer que as análises realizadas para a caracterização do óleo essencial das sementes de cominho têm compostos majoritários em comum, apesar de serem cultivadas em locais diferentes do mundo e estarem expostas a diferentes condições climáticas, com qualidades de solo distintas.

4.1.2 Cravo

Os compostos mais abundantes presentes nas amostras de óleo essencial obtido das folhas de cravo são o Eugenol, o Mirceno, o Limoneno, o Linalol e o Chavicol. Segundo Frohlich *et al.* (2019), o óleo essencial dos botões de cravo é abundante em Eugenol, composto majoritário da planta identificado via GC-MS. Os principais componentes do extrato de folhas de cravo, utilizando como técnica a extração por fluido supercrítico, para Frohlich *et al.* (2019) foram eugenol (29,73%), chavicol (13,31%), n-pentacosano (11,66%), hexacosanal (11,37%) e vitamina E (9,30%).

Os resultados são apresentados na Tabela 3, onde consta a identificação dos compostos com sua nomenclatura em português, o número CAS, o índice de retenção teórico (NIST, 2005), RI_t, e o percentual de área dos compostos identificados.

Composto	CAS	$\mathbf{R}\mathbf{I}_{t}$	% Área
α-Pineno	80-56-8	932	0,33
1-Octen-3-ol	3391-86-4	975	0,57
3-Octanona	106-68-3	987	0,70
Mirceno	123-35-3	988	16,00
α-Felandreno	99-83-2	1005	0,80
α-Terpineno	99-86-5	1019	0,15
Limoneno	138-86-3	1024	3,27
γ-Terpineno	99-85-4	1054	0,43
Linalol	78-70-6	1098	2,37
Terpinen-4-ol	562-74-3	1176	0,49
Chavicol	501-92-8	1260	3,78
Eugenol	97-53-0	1332	66,80
Tetradecano	629-59-4	1413	1,67
E-Cariofileno	87-44-5	1418	0,28
δ-Cadineno	483-76-1	1518	0,20
Total Identificado			97,85

Tabela 3 – Resultados da análise de GC-MS dos compostos voláteis extraídos por hidrodestilação das folhas de cravo.

Assim como a identificação para o cominho, alguns compostos do óleo essencial das folhas de cravo não apresentaram índices compatíveis com os da biblioteca, inviabilizando sua identificação e assim reduzindo a porcentagem total da composição dos extratos, nesse caso, para 97,85%. Segundo Jirovetz *et al.* (2006), para a técnica de hidrodestilação das folhas de *Eugenia caryophyllus* e identificação via GC-MS, o eugenol é o constituinte majoritário (76,8%), seguido de β -cariofileno (17,4%) e demais componentes como α -humuleno, metilchavicol e acetato de eugenil em quantidades menores, para folhas oriundas da Alemanha.

Segundo estudo realizado por Amelia *et al.* (2017), avaliando o óleo essencial obtido dos botões de cravo de diferentes localidades da Indonésia, Java e Mando, através da técnica de arraste a vapor e identificação por GC-MS, o cravo de Java continha eugenol (55,60%), acetato de eugenila (20,54%), cariofileno (14,84%) e α -humuleno (2,75%). Enquanto no cravo de Mando, a composição era eugenol (74,64%), cariofileno (12,79%), acetato de eugenila (8,70%) e α -humuleno (1,53%).

As diferentes composições entre as localidades são justificadas pelos diversos fatores da localidade que influem nas condições de crescimento da planta, bem como a técnica de extração empregada, conforme já discutido anteriormente. As diferenças entre os componentes majoritários dos óleos essenciais obtidos de botões e de folhas de cravo são ressaltadas nessa comparação a partir do segundo componente predominante nas amostras.

4.2 Modelagem matemática

A modelagem matemática do processo de hidrodestilação foi realizada em Excel. A partir das equações associadas ao modelo de Crank de transferência de massa anteriormente apresentadas, bem como os dados obtidos de análises como densidade, umidade e granulometria, foi possível estimar os parâmetros para cada modelo, mediante o uso da técnica de minimização da soma do quadrado dos erros entre os valores obtidos experimentalmente e os preditos pelo modelo matemático, assumindo as sementes de cominho como esferas e as folhas de cravo como placas planas.

4.2.1 Cominho

Para a modelagem da hidrodestilação das sementes de cominho foram determinados os parâmetros apresentados na Tabela 4. Os valores de D, α e M_{∞} foram obtidos pela função solver, minimizando o somatório do erro quadrático para três termos na Equação (13). Para inicialização do método interativo de Newton-Raphson, foi

utilizada a tabela disposta por Crank (1975), localizada no Anexo 1 deste trabalho, onde os autovalores q_n , raízes da equação (14), são apresentados.

Os valores encontrados através do procedimento numérico e utilizados para o cálculo dos parâmetros foram $q_1 = 3,3147$, $q_2 = 6,3775$ e $q_3 = 9,4888$, tomando como critério de parada das interações o erro tendendo a zero. Para obter o valor de k foram considerados α , o volume do fluido $V_f = 750$ cm³ e o volume do material vegetal $V_s = 85,14$ cm³, esse último obtido levando em consideração a massa de sólidos m_s = 101,32 g e $\rho_s = 1,19$ g.cm⁻³ por:

$$V_s = \frac{m_s}{\rho_s} \tag{28}$$

Tabela 4 – Parâmetros determinados pela modelagem matemática.

Planta	D (m ² .s ⁻¹)	α	\mathbf{M}_{∞}	k	R ²
Cominho	5,25x10 ⁻¹²	4,902	1,180	1,797	0,990

Com esses dados definidos, foi gerada a curva de extração, que apresentou comportamento satisfatório e R² de 0,990. A Figura 3 apresenta as curvas de extração em termos de massa (M) por tempo (t) para as sementes de cominho.

Figura 3 – Curvas de extração com dados experimentais de HD (•) e modelo (---) para as sementes de cominho.



4.2.2 Cravo

O mesmo procedimento computacional foi realizado para as folhas de cravo, utilizando a Equação (25), o que possibilitou a determinação dos parâmetros apresentados na Tabela 5. Da mesma forma foi utilizada uma tabela disposta por Crank (1975), disponível para consulta no Anexo 2 deste trabalho, e foi aplicado o método de Newton-Raphson para obtenção dos autovalores q_n , raízes da Equação (26). Os valores encontrados foram $q_1 = 1,6052$, $q_2 = 4,7034$ e $q_3 = 7,8456$, tomando como critério de parada das interações o erro tendendo a zero. Para a obtenção do valor do coeficiente de partição k, foram considerados α , volume do fluido $V_f = 750$ cm³ e o volume de sólidos $V_s = 102,52$ cm³, esse último obtido considerando m_s = 52,08 g e $\rho_s = 0,508$ g.cm⁻¹, conforme a equação (28).

Tabela 5 - Parâmetros determinados pela modelagem matemática.

Planta	D (m ² .s ⁻¹)	α	\mathbf{M}_{∞}	k	R ²
Cravo	1,55x10 ⁻¹²	18,092	0,878	0,404	0,998

Com esses dados definidos, foi gerada a curva de extração, que apresentou comportamento satisfatório e R² de 0,998. A Figura 4 apresenta as curvas de extração em termos de massa (M) por tempo (t) para as folhas de cravo.

Figura 4 – Curvas de extração com dados experimentais de HD (•) e modelo (---) para as folhas de cravo.



Os coeficientes de difusão (D) obtidos são considerados adequados para os modelos, estando dentro da faixa de valores encontrados na literatura, visto que Sovová & Aleksovski (2006) registraram um valor equivalente a $1,7x10^{-11}$ m².s⁻¹ e Fardhyanti *et al.* (2019) um D igual a $4,98x10^{-14}$ m².s⁻¹. Além disso, as curvas obtidas e os bons coeficientes de determinação alcançados validam os resultados deste trabalho.

5 Conclusão

Sabe-se que o composto predominante no óleo essencial das sementes de cominho é o cuminaldeído e foi possível observar através análise de composição química um teor de 36,64% deste composto. Já para o óleo essencial das folhas de cravo, foi determinado 66,80% de eugenol, composto caracteristicamente majoritário da planta.

Os modelos matemáticos adotados para simular as curvas de extração mostraram um bom ajuste aos dados experimentais, e foram obtidos parâmetros como os coeficientes de difusão (D) iguais a $5,25 \times 10^{-12}$ e $1,55 \times 10^{-12}$ m².s⁻¹ para as sementes de cominho e as folhas de cravo, respectivamente, bem como os coeficientes de partição (k), equivalentes a 1,797 e 0,404. Parâmetros como esses, estão associados ao fenômeno de transferência de massa e poderão subsidiar estudos futuros de mudança de escala e projetos de processos. Com o intuito de complementar a pesquisa realizada, é sugerida a determinação teórica dos coeficientes de difusão empregando equações adequadas às condições da hidrodestilação.

Referências

AMELIA, B. *et al.* **GC-MS analysis of clove** (*Syzygium aromaticum*) **bud essential oil from Java and Manado**. In: AIP conference Proceedings. AIP Publishing, 2017.

BIASI, L.A.; DESCHAMPS, C. Plantas aromáticas: do cultivo à produção de óleo essencial. Curitiba: Layer Studio Gráfico e Editora Ltda, 2009.

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: Aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 588-594, 2009.

BUSATO, N.V. *et al.* Estratégias de modelagem da extração de óleos essenciais por hidrodestilação e destilação a vapor. Ciência Rural, v. 44, n. 9, p. 1574-1582, 2014.

CASSEL, E. *et al.* **Steam distillation modeling for essential oil extraction process**. Industrial Crops and Products, v. 29, p. 171-176, 2009.

CHANDRASEKARAN, Rajkuberan *et al.* Assessment of anticancer properties of cumin seed (*Cuminum cyminum*) against bone cancer. Frontiers in Oncology, v. 13, p. 1322875, 2023.

CRANK, J. The mathematics of diffusion. Great Britain: Oxford University Press, 1975.

FARDHYANTI, Dewi Selvia *et al.* Kinetics of mace (*Myristicae arillus*) essential oil extraction using microwave assisted hydrodistillation: Effect of microwave power. Industrial Crops and Products, v. 131, p. 315-322, 2019.

FAUCON, Michel. Traité d'aromathérapie scientifique et médicale, les huiles essentielles: fondements et aide à la prescription. Éditions Sang de la terre, 2017.

FROHLICH, P. C. *et al.* Evaluation of the effects of temperature and pressure on the extraction of eugenol from clove (*Syzygium aromaticum*) leaves using supercritical CO2. The Journal of Supercritical Fluids, v. 143, p. 313-320, 2019.

JIROVETZ, Leopold *et al.* Chemical composition and antioxidant properties of clove leaf essential oil. Journal of agricultural and food chemistry, v. 54, n. 17, p. 6303-6307, 2006.

22

Leopold, J. *et al.* Composition, quality control and antimicrobial activity of the essential oil of cumin seeds from Bulgaria that had been stored for up to 36 years. International Journal of Food Science & Technology, 40, 305e310, 2005.

LI, Rong; JIANG, Zi-Tao. Chemical composition of the essential oil of *Cuminum cyminum L.* from China. Flavour and fragrance journal, v. 19, n. 4, p. 311-313, 2004.

MAJUNDAR, G.C. SAMANTA, A.N.; SENGUPTA, S.P. Modeling Solvent Extraction of Vegetable Oil in a Packed Bed. JAOCS, Vol. 72(9), 1995.

NIST. **NIST Mass Spectral Search Program**. Versão 2.0. [Gaithersburg]: National Institute of Standards and Technology, 2005.

PINHEIRO, A. L. Produção de óleos Essenciais. Viçosa: CPT, 2003.

REVERCHON, E. Mathematical Modeling of Supercritical Extraction of Sage Oil. AIChE Journal, 42, 1765, 1996.

REVERCHON, E. Supercritical Fluid Extraction of Essentials Oils and related **Products**. Journal of Supercritical Fluids, Vol. 10, N 1, 1997.

SAHANA, Kanagal; NAGARAJAN, Subban; RAO, Lingamallu Jagan Mohan. Cumin (*Cuminum cyminum L.*) seed volatile oil: Chemistry and role in health and disease prevention. In: Nuts and seeds in health and disease prevention. Academic Press, p. 417-427, 2011.

SARTOR, R. B. **Modelagem, Simulação e Otimização de uma Unidade Industrial de Extração de Óleos Essenciais por Arraste a Vapor**. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

SERAFINI, L.A. *et al.* Extrações e aplicações de óleos essenciais de plantas aromáticas e medicinais. Caxias do Sul: EDUCS, 2002.

SILVA, M. G. F. Atividade antioxidante e antimicrobiana in vitro de óleos essenciais
e extratos hidroalcóolicos de manjerona (*Origanum majorana L.*) e manjericão
(*Ocimum basilicum L.*). 2011. 70 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior
de Química – Bacharelado em Química Industrial/Licenciatura em Química,
Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

SILVEIRA *et al.* **ENCICLOPÉDIA BIOSFERA**, Centro Científico Conhecer, Goiânia, v.8, n.15; p. 2012.

SOUZA JUNIOR, Edgar Teixeira de *et al.* Comparison of different extraction techniques of *Zingiber officinale* essential oil. Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 63, p. e20190213, 2020.

SOVOVÁ, H. Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO2 – I, Modelling of Extraction Curves. Chemical Engineering Science, vol. 49, n 3, 1994.

SOVOVÁ, H., Ku era, J, Jez, J. Rate of Vegetable Oil Extraction with Supercritical CO2 – II, Extraction of grape Oil. Chemical Engineering Science, vol. 49, n 3, 1994.

SOVOVÁ, Helena; ALEKSOVSKI, Slavcho A. **Mathematical model for hydrodistillation of essential oils**. Flavour and fragrance journal, v. 21, n. 6, p. 881-889, 2006.

TABASUM F. *et al.* Antioxidant potential and health benefits of cumin. Journal of Medicinal Plants Studies . 6. 2; 232-236, 2018.

TISSERAND, R.; YOUNG, R. Essential oil safety: a guide for health care professionals. Elsevier Health Sciences, 2013.

Anexos

Anexo 1 – Tabela de valores iniciais para a determinação de autovalores q_n pelo método de Newton-Raphson, com destaque para a inicialização utilizada na modelagem da hidrodestilação das sementes de cominho.

		Roo	ts of tan	$q_n = \frac{3q}{3+q}$	$\frac{n}{(q_n^2)}$		
Fractional uptake	α	<i>q</i> 1	<i>q</i> ₂	<i>q</i> ₃	q_4	95	q_6
0	8	3.1416	6.2832	9.4248	12.5664	15.7080	18.8496
0.1	9.0000	3.2410	6.3353	9.4599	12.5928	15.7292	18.8671
0.2	4.0000	3.3485	6.3979	9.5029	12.6254	15.7554	18.8891
0.3	2.3333	3.4650	6.4736	9.5567	12.6668	15.7888	18.9172
0.4	1.5000	3.5909	6.5665	9.6255	12.7205	15.8326	18.9541
0.5	1.0000	3.7264	6.6814	9.7156	12.7928	15.8924	19.0048
0.6	0.6667	3.8711	6.8246	9.8369	12.8940	15.9779	19.0784
0.7	0.4286	4.0236	7.0019	10.0039	13.0424	16-1082	19-1932
0.8	0.2500	4.1811	7.2169	10.2355	13.2689	16-3211	19.3898
0.9	0.1111	4.3395	7.4645	10.5437	13.6133	16.6831	19.7564
1.0	0	4.4934	7.7253	10.9041	14.0662	17.2208	20.3713

Fonte: Crank (1975).

Anexo 2 – Tabela de valores iniciais para a determinação de autovalores q_n pelo método de Newton-Raphson, com destaque para a inicialização utilizada na modelagem da hidrodestilação das folhas de cravo.

Roots of $\tan q_n = -\alpha q_n$							
Fractional uptake	α	<i>q</i> ₁	<i>q</i> ₂	<i>q</i> ₃	q ₄	<i>q</i> 5	96
0	80	1.5708	4-7124	7.8540	10.9956	14-1372	17-2788
0.1	9.0000	1.6385	4-7359	7.8681	11-0057	14.1451	17.2852
0.2	4-0000	1.7155	4-7648	7.8857	11.0183	14.1549	17.2933
0.3	2.3333	1.8040	4.8014	7.9081	11.0344	14.1674	17.3036
0.4	1.5000	1.9071	4-8490	7.9378	11-0558	14.1841	17.3173
0.5	1.0000	2.0288	4.9132	7.9787	11.0856	14.2075	17.3364
0.6	0.6667	2.1746	5.0037	8.0385	11.1296	14.2421	17.3649
0.7	0.4286	2.3521	5.1386	8.1334	11.2010	14.2990	17.4119
0.8	0.2500	2.5704	5-3540	8.3029	11.3349	14-4080	17.5034
0.9	0.1111	2.8363	5.7172	8.6587	11.6532	14-6870	17.7481
1.0	0	3.1416	6-2832	9-4248	12.5664	15.7080	18.8496

Fonte: Crank (1975).